بررسي تجربي و مدلسازي جذب سطحي دي‌اكسيدكربن از گاز مدل دودكش

حسين دلاوري امرئي[۱]، محمدمهدي منتظر رحمتي[۲*]، محمدرضا مهرنيا[۳]و اوبران بلوري[۴]

[۱] دانش‌آموخته كارشناسي ارشد مهندسي شيمي – پرديس دانشكده‌هاي فني – دانشگاه تهران

[۲] استاد دانشكده مهندسي شيمي - پرديس دانشكده‌هاي فني – دانشگاه تهران

[۳] استاديار دانشكده مهندسي شيمي - پرديس دانشكده‌هاي فني – دانشگاه تهران

[۴] دانش‌آموخته كارشناسي مهندسي شيمي – پرديس دانشكده‌هاي فني – دانشگاه تهران

(تاريخ دريافت ۸۷/۷/۲۲ , تاريخ دريافت روايت اصلاح شده ۸۸/۱۰/۱۲ ، تاريخ تصويب ۸۸/۱۲/۲۱)

چكيده

در اين پژوهش، جذب سطحي دي‌اكسيدكربن بر جاذب‌هاي متفاوت براي جداسازي اين گاز از مخلوط گاز مدل دودكش بررسي شده است. همچنين با استفاده از يك مدلسازي ساده جذب سطحي عوامل مدل نظير ضريب كلي انتقال جرم و ضريب نفوذ مؤثر به دست آمده‌اند. در بخش اول آزمايش‌ها، جذب دي‌اكسيدكربن خالص روي جاذب‌هاي مختلف در دماي ۲۹۸ K و محدوده فشاري (kPa) ۱۲۰-۳۰ توسط سيستم جذب سطحي- حجمي گازها بررسي شد. نتايج آزمايش‌ها نشان داد كه كربن فعال Norit RB3 و Eurocarbon نسبت به MCM و Zeolite 13X ميزان جذب بيشتري را از خود نشان دادند. در بخش دوم آزمايش‌ها با بهره‌گيري از يك سيستم جذب ديناميك منحني شكست گاز دي‌اكسيد كربن موجود در مخلوط گاز مدل دودكش، براي بستر پرشده از كربن فعال با طول (cm)۲۸ و قطر (cm)۱ به دست آمد. همچنين خطاي استاندارد مدل كلينبرگ از داده‌هاي تجربي در حدود ۰/۲۰ است كه نشان مي‌دهد كه اين مدل، تا حدودي مدل مناسبي براي بررسي جداسازي دي‌اكسيدكربن از گاز مدل دودكش است.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحي، دي‌اكسيدكربن، گاز مدل دودكش، مدلسازي، كربن فعال

مقدمه

امروزه بيش از ۹۰درصد انرژي مورد نياز دنيا از سوخت‌هاي فسيلي تأمين مي‌شود. اين واقعيت سبب افزايش ميزان گازهاي گلخانه‌اي و در نتيجه افزايش دما و تغييرات جوي شده است[۱] . با توجه به حجم فعاليت‌هاي صنايع نفت و گاز و پتروشيمي در ايران، كشور ما نيز از اين قاعده مستثني نبوده و بنابراين بررسي و به كارگيري روش‌هاي مرسوم و همچنين روش‌هاي جديد براي جداسازي CO_2 از جريان‌هاي گازي مختلف نظير دودكش‌ها، گاز طبيعي و غيره، كاري اجتناب‌ناپذير است.

به طور معمول جريان‌هاي خروجي از دودكش، فشاري در حد اتمسفر و يا كمي بيشتر از اتمسفر دارد. محدوده دماي خروجي از دودكش‌ها نيز متفاوت است و مي‌توان آن را در يک محدوده بزرگ ^{o}C ۱۰۰۰-۸۰۰ در نظر گرفت [۲و۳و۴]. ميزان حضور دي‌اكسيد كربن در اين جريان‌ها اغلب در محدوده ۱۵-۳% حجمي است. اين ميزان بسته به نوع بويلر و يا سيستم احتراق به كار گرفته شده، متفاوت است[۴و۵].

روش‌هاي مورد استفاده در جداسازي دي‌اكسيد كربن را مي‌توان در ۴ دسته كلي شست و شو با حلال‌هاي فيزيكي- شيميايي، فرايند جذب سطحي، فرايندهاي برودتي و غشايي تقسيم‌بندي كرد كه هر يك از اين روش‌ها ويژگي‌هاي خاص خود را دارد[۲و۳]. با توجه به اينكه بازده انتقال جرم به دليل وجود سطح تماس زياد، مقاومت كم در مقابل نفوذ، اختلاط محوري قابل توجه بين فازهاي در حال تماس در فرايند جذب سطحي قابل توجه است[۶]، و با توجه به اينكه جاذب‌هاي جامد مورد استفاده در اين روش مشكلات خورندگي، مسموميت‌زايی و تعويض جاذب‌هاي مايع را ندارند، مي‌توان گفت روش جذب سطحي روش به نسبت مناسبي است.

در منابع اطلاعات زيادي درباره جداسازي دي‌اكسيدكربن در دماي بالا يافت نمي‌شود. از بين جاذب‌هاي مورد بررسي، آلومينای بازي و HTlcs ميزان جذب مطلوبي را در دماي زياد از خود نشان داده‌اند. نانو لوله كربني چند ديواره نيز ميزان جـــذب مناسبي را در

* نويسنده مسئول : تلفن : ۶۱۱۱۳۲۱۷ ، فاكس : ۶۶۹۵۷۷۸۴ ،
Email: mrahmati@yahoo.com

دماي زياد داشته است كه هزينه بالاي توليد اين جاذب منجر به عدم توجيه استفاده از آن در صنعت مي‌شود. جاذب ارزان قيمت كربن فعال نيز نتايج قابل توجهي را داشته است كه مي‌توان گفت جاذب مناسبي براي جداسازي دي‌اكسيدكربن است[۷-۱۰].

تا كنون مدل‌هاي گوناگوني براي بررسي مدلسازي جذب سطحي گازها، ارائه شده است[۱۱-۱۳]. با توجه به سهولت كار با مدل‌هاي ساده‌اي كه جواب مناسبي را ارائه مي‌دهند، در اين كار سعي شد تا از مدل ساده‌اي براي مدلسازي جذب سطحي دي‌اكسيدكربن از گاز مدل دودكش استفاده شود. همچنين ضريب نفوذ مؤثر و ضريب انتقال جرم گاز دي‌اكسيدكربن در مخلوط گازي و جاذب كربن فعال مورد نظر به كمك مدل به دست آمده است.

مواد مورد استفاده

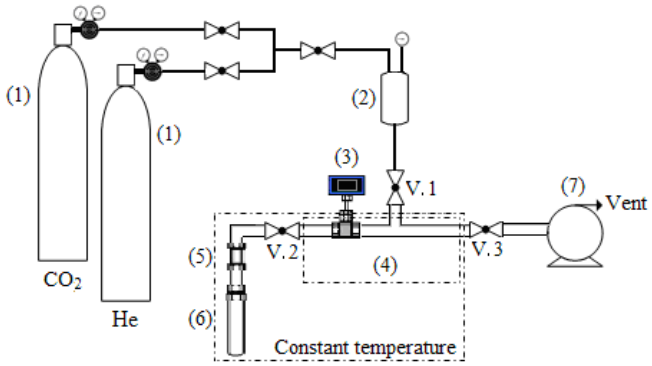
گازهاي دي‌اكسيدكربن و نيتروژن و هليوم مورد استفاده در اين آزمايش‌ها، از شركت رهام گاز با خلوص ۹۹/۹درصد تهيه شده‌اند. براي بررسي جذب دي‌اكسيدكربن سه نوع از جاذب‌هاي متداول كه براي جداسازي گازهاي اسيدي و بخصوص دي‌اكسيدكربن به كار مي‌روند، مورد استفاده قرار گرفت. اين سه نوع جاذب به ترتيب رايج بودن استفاده آنها در صنعت عبارتند از كربن فعال، زئوليت و MCM. سطح ويژه هر يك از جاذب‌ها در جدول (۱) ارائه شده است.

جدول۱. سطح ويژه BET جاذبها.

جاذب	سطح ويژه BET (m^2/g)
Norit RB3	1100
Eurocarbon	785
Zeolite 13X	730
MCM	908

شرح روش آزمايش و دستگاه‌هاي اندازه‌گيري

براي بررسي ميزان جذب دي‌اكسيدكربن روي جاذب‌هاي مختلف از سيستم جذب سطحي حجمي (شكل۱) استفاده شده است[۱۴].



شكل۱: دستگاه جذب سطحي حجمي.

در ادامه براي بررسي ميزان انتخاب‌پذيري كربن فعال مورد نظر، از سيستم جذب ديناميك استفاده شد[۱۴].سرعت جريان گازها به منظور ايجاد تركيب درصدي مناسب توسط شيرها و فلومترهاي موجود در مسير جريان تنظيم شد. شرايط جريان‌هاي ورودي به بستر و همچنين شرايط بستر و جاذب كربن فعال به ترتيب در جداول (۲) و (۳) ارائه شده است.

جدول۲: شرايط جريان‌هاي ورودي به بستر.

P=1.1 (atm) T=25(°C)
q=150(ml/min)

	CO_2 (vol%)	N_2 (vol%)	He (vol%)
Run 1	5.2	44.8	50
Run 2	8.4	41.6	50

جدول۳: مشخصات بستر جذب و جاذب کربن فعال.

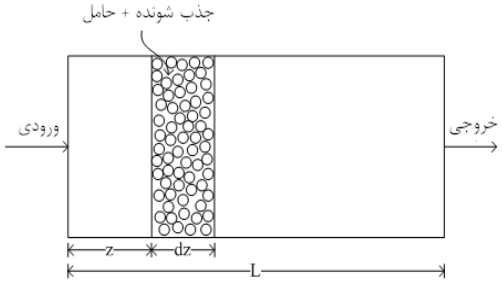
مشخصات بستر	
طول	28(cm)
قطر	1(cm)
کسر فضاي خالي	0.55
مشخصات جاذب کربن فعال	
دانسیته دانه	0.49(g/cm^3)
شکل دانه	cylindrical
قطر معادل دانه	3(mm)

مدل دینامیک ارائه شده: با توجه به اینکه قانون هانري براي غلظت کم اجزاء صدق مي‌کند، منحني همدماي جذب دي اکسیدکربن به فرم خطي زیر در نظر گرفته شده است:

$$q = Kc \qquad (۱)$$

که در این رابطه K ثابت تعادلي جـذب ایزوتـرم خطـي ، q نشان‌دهنده میزان دي اکسیدکربن جذب شـده بـر حسـب mol/m^3-adsorbent و c بیانگر غلظـت دي اکسـیدکربن در فاز گاز بر حسب mol/m^3 است.

هدف اصلي از این قسمت، پیش‌بیني ضریب انتقال جـرم مؤثر و منحني شکست بستر است. در مورد جـذب سـطحي همدما مي‌توان معادلات دیفرانسیلي که در ادامه آمده است را در نظر گرفت.



شکل۲: المان مربوط به مدلسازي بستر جذب سطحي.

با توجه به شکل (۲) و اعمال موازنه جرم براي جـزء جـذب شـونده در فـاز گـاز روي بسـتري بـه طـول dz در زمـان دیفرانسیلي dt، رابطه (۲) به دست مي‌آید:

$$-D_l\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}+\frac{\partial(uc)}{\partial Z}+\frac{\partial c}{\partial t}+\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b}\frac{\partial \bar{q}}{\partial t}=0 \qquad (۲)$$

که جمله اول در رابطه (۲) بیانگر نفوذپذیري مولکولي، جمله دوم نشـان‌دهنـده نفوذپـذیري بـه علـت تغییـرات سرعت و جمله سوم تغییرات غلظت با زمـان در فـاز گـاز است. همچنین جمله چهارم نشان‌دهنده میـزان متوسـط جذب شده در المان در نظر گرفته مي‌شود.

مدل خطي نیروي محرکه براي انتقال جرم بـه صـورت معادله (۳) بیان شده است[۱۱].

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t}=k\,(q^*-\bar{q})=kK\,(c-c^*) \qquad (۳)$$

که در این رابطه q^* میزان جذب شـده روي جـاذبي در تعادل با فاز گاز یا همان حلال است، C^* غلظتي است که با میزان متوسط جذب شده $\bar{q}$ در تعادل اسـت. K (s^{-1}) ضریب کلي انتقال جرم شامل هـر دو مقاومـت داخلـي و خارجي انتقال جرم است.

همچنین رابطه بین ضریب کلـي انتقـال جـرم و ثابـت هانري توسط معادله (۴) بیان شده است[۱۵]:

$$\frac{1}{kK}=\frac{R_p}{3k_c}+\frac{R_p^2}{15D_e} \qquad (۴)$$

که در آن k_c ضریب انتقال جرم خارجي بر حسب m/s و D_e ضریب نفوذ مؤثر بر حسـب m^2/s و R_p شـعاع دانـه جـاذب بـر حسـب m اسـت. جملـه اول معادلـه، بیـانگر مقاومت کلي انتقـال جـرم اسـت. جملـه دوم و سـوم بـه ترتیب بیانگر مقاومت خارجي و داخلـي در برابـر انتقـال جرم هستند.

ضریب انتقال جرم خارجي ذره در بستر جذب را که در معادله (۴) نیز دیده شده است، مـي‌تـوان بـا رابطـه زیـر محاسبه کرد[۱۵]:

$$Sh=2+1.1\mathrm{Re}^{0.6}\,Sc^{1/3} \qquad (۵)$$

که در این رابطه $Sh=k_cD_p/D_i$ عدد شروود، $Re=D_p\rho u/\mu$ عدد رینولدز و $Sc=\mu/\rho D_i$ عدد اشمیت است.

حل تحلیلي فرم ساده‌شده معادله (۲) که با صرف نظـر کردن از پراکندگي محوري، ثابت در نظر گـرفتن سـرعت سیال در بستر و مدل خطي نیروي محرکـه انتقـال جـرم توسط کلینبرگ[۱۱] به دست آمده اسـت، در زیـر ارائـه شده است:

$$\frac{c}{c_F}\approx\frac{1}{2}\left[1+erf\,(\sqrt{\tau}-\sqrt{\xi}+\frac{1}{8\sqrt{\tau}}+\frac{1}{8\sqrt{\zeta}})\right] \qquad (۶)$$

که در این رابطه $\xi = (kKZ/u)((1-\varepsilon_b)/\varepsilon_b)$ مکان بدون بعد، $\tau = k\left(t-(Z/u)\right)$ زمان بدون بعد و erf(x) تابع خطا است که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-\eta^2} d\eta \qquad (۷)$$

از مدل ساده کلینبرگ که c/c_f را به صورت تابعی از زمان بدون بعد و طول بدون بعد ارائه می‌دهد، می‌توان به عنوان مدلی برای طراحی اولیه استفاده کرد. ثابت K (ضریب هانری) را می‌توان توسط داده‌های تجربی به دست آورد. ضریب کلی انتقال جرم را می‌توان از روش برازش داده‌های تجربی منحنی شکست توسط مدل ارائه‌شده تخمین زد. در ادامه ضریب نفوذ مؤثر D_e را می‌توان توسط روابط (۴) و(۵) به دست آورد.

بحث و بررسی نتایج

میزان جذب دی‌اکسیدکربن خالص روی جاذب‌ها در محدوده فشارهای تعادلی (kPa) ۱۲۰-۳۰ و دمای ۲۵ °C بررسی شد که نتایج به دست آمده در شکل (۳) ارائه شده‌اند.

نتایج آزمایش‌های جذب دی اکسیدکربن روی جاذب‌های متفاوت نشان داد که کربن فعال، بیشترین میزان جذب را داشته است که این میزان جذب را می‌توان به مساحت سطح بالای این جاذب و خاصیت بازی سطح این جاذب نسبت داد. همچنین جاذب Zeolite 13X مورد استفاده در این پژوهش، میزان جذب متوسطی را نشان داده است. در این آزمایش‌ها، MCM جذب بسیار کمی داشته است و می‌توان گفت که جاذب مناسبی به منظور حذف دی‌اکسیدکربن در شرایط آزمایش نمی‌باشد.

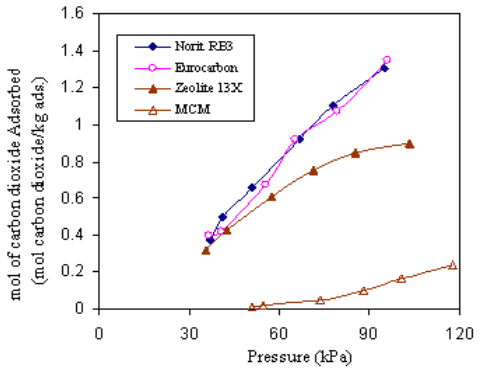
همچنین با انجام آزمایش‌های دینامیک جذب در دمای ۲۵ °C و فشار ۱/۲ اتمسفر در دو ترکیب درصد متفاوت که در جدول (۱) به آن اشاره شد، میزان جذب دی‌اکسید کربن و نیتروژن با توجه به منحنی شکست آنها در هر یک از این ترکیب درصدها، به دست آمد که این مقادیر در جدول (۴) ارئه شده است. توسط شیب نمودار شکل(۴) مقدار ثابت هانری، K ، برابر با عدد ۲۲ به دست آمده است. ضریب همبستگی برای خط برازش شده از داده‌های تجربی در شکل(۴) برابر با ۰/۹۹ است. همچنین با توجه به جدول (۳) و رابطه (۸)، برای این جاذب انتخاب‌پذیری دی‌اکسیدکربن نسبت به نیتروژن، $\alpha_{CO2,N2}$، برابر ۳ شده است.

$$\alpha_{CO_2,N_2} = \left(\frac{q_i}{q_j}\right)\left(\frac{y_j}{y_i}\right) \qquad (۸)$$

که y_i درصد حجمی گاز مورد نظر در ورودی جریان و q_i میزان جذب گاز مورد نظر بر روی جاذب بر حسب (mol/m^3) است[۱۶].

با توجه به اینکه یک جاذب مناسب، جاذبی است که علاوه بر میزان جذب بالای ماده مورد نظر، میزان انتخاب‌پذیری بالایی نسبت به این ماده دارد، می‌توان گفت که این کربن فعال، جاذب مناسبی برای جداسازی دی‌اکسیدکربن از گاز دودکش است.

داده‌های تجربی منحنی شکست جذب گاز دی‌اکسید کربن نیز برای دو ترکیب درصد مختلف به همراه مدل برازش شده بر این داده‌ها در شکل‌های (۵) و(۶) ارائه شده است. افزایش ترکیب درصد دی‌اکسیدکربن باعث کاهش زمان شکست[۱۷] از حدود ۵ به ۲ دقیقه شده است

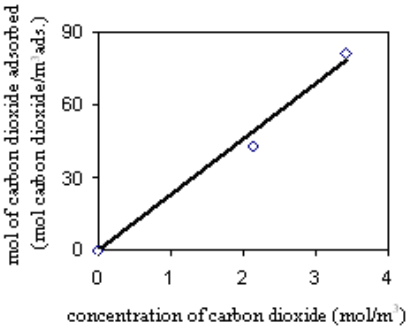


شکل۳: میزان جذب دی‌اکسیدکربن برای جاذب‌های مختلف در محدوده فشاری (kPa) ۱۲۰-۳۰ و دمای ۲۵ °C.

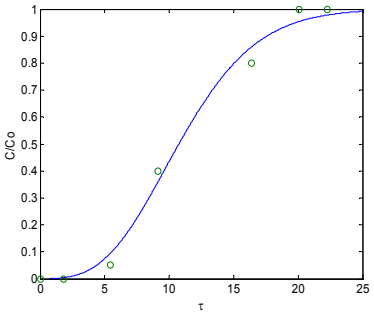
جدول۴. میزان جذب دي‌اکسیدکربن و نیتروژن در دو ترکیب درصد متفاوت.

	درصد حجمي در گاز ورودي (y_i)	میزان جذب (q_i) (mol/m^3)
دي‌اکسیدکربن	۵/۲	۴۳
	۸/۴	۷۸
نیتروژن	۴۴/۸	۱۲۰
	۴۱/۶	۱۲۸

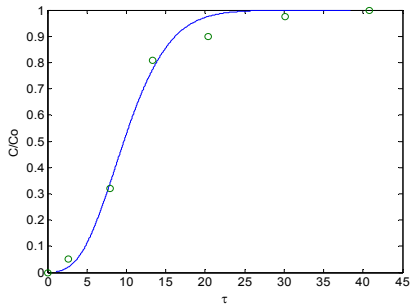
از راه کمینه کردن مجموع مربع‌هاي خطا که به صورت رابطه (۹) بیان مي‌شود:



شکل۴. منحنی همدمای تعادلی جذب سطحی دی‌اکسیدکربن بر روی کربن فعال، فشار ۱/۲ اتمسفر و دمای ۲۵ °C



شکل۵. منحنی شکست دی‌اکسیدکربن ۵/۲درصد، فشار ۱/۲ اتمسفر و دمای ۲۵ °C.



شکل۶. منحني شکست دي‌اکسیدکربن ۸/۴درصد، فشار ۱/۲ اتمسفر و دماي ۲۵ °C.

$$\min \quad f(k) = \sum \left[\left(\frac{c}{c_F} \right) - \left(\frac{c}{c_F} \right)_{experimental} \right]^2 \quad (۹)$$

مي‌توان ضریب کلي انتقال جرم را با توجه به داده‌هاي تجربي و رابطه (۶) به دست آورد. همچنین خطاي مدل به این شکل تعریف شده است[۱۶]:

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} ((\frac{c_i}{c_F}) - (\frac{c_i}{c_F})_{experimental})^2}{n-1}} \quad (۱۰)$$

که S_y خطاي استاندارد پیش‌بیني نتایج و n تعداد داده‌هاي تجربي است. در ادامه، با توجه به رابطه(۴) مي‌توان D_e ضریب نفوذ مؤثر دي‌اکسیدکربن در مخلوط گاز مدل دودکش، در داخل دانه جاذب را محاسبه کرد. خطاي مدل، S_y ، در محدوده ۰/۲۱-۰/۱۹ است. نتایج حاصل از مدلسازي در جدول (۵) ارائه شده است.

جدول۵. نتایج حاصل از آزمایش‌هاي دینامیك و مدلسازي

S_y	0.2
K	22
k	2.05×10^{-2} (s^{-1})
k_c	2.68×10^{-2} (m/s)
D_e	6.82×10^{-8} (m^2/s)

همچنین با توجه به خطاي مدل، S_y، مي‌توان گفت مدل کلینبرگ جذب دي‌اکسیدکربن از مخلوط گاز مدل دودکش روي کربن فعال را با دقت خوبي پیش‌بیني مي‌کند. از این مدل مي‌توان به عنوان مدلي براي طراحي اولیه و پیش‌بیني زمان شکست بستر براي جذب دي‌اکسیدکربن استفاده کرد.

تقدیر و تشکر

از حمایت‌هاي مالي شرکت ملي گاز ایران و همچنین از جناب آقاي مهندس نوید، مسئول روابط بین‌الملل شرکت Chafa تشکر و قدرداني مي‌شود.

مراجع

1- Chaffee, A. L., Knowles, G. P., Liang, Z., Zhang, J., Xiao, P. and Webley, P. A. (2007). "CO2 capture by adsorption: Materials and process development." *I. J. Greenhouse Gas Control*, Vol. 1, PP. 11-18.

2- Gupta, M., Coyle, I. and Thambimuthu, K. (2003). "CO2 capture technologies and opportunities in Canada." *1st Canadian CC&S Technology Roadmap Workshop*, Calgary, Canada.

3- Chakravarti, S., Gupta, A. and Hunek, B. (2001). "Advanced technology for the capture of carbon dioxide from flue gases." *First National Conference on Carbon Sequestration*, Washington, DC.

4- Xu, Z., Wang, J., Chen, W. and Xu, Y. (2000). "Separation and fixation of carbon dioxide using polymeric membrane contactor." *Institute of Polymer Science*, Zhejiang University, Hangzhou, P. R. China.

5- Hoffman, E.J. (2003). *Membrane separation technology single-stage, multistage, and differential permeation, First Ed.* Chapter 5, Gulf Professional Publishing.

6- Prasetyo, I. and Do, D. D. (1998). "Adsorption rate of methane and carbon dioxide on activated carbon by the semibatch constant molar flow rate method." *Chemical Engineering Science*, Vol. 53, PP. 3459 – 3467.

7- Yong, Z., Mata, V. and Rodrigues, A. E. (2002). "Adsorption of carbon dioxide at high temperature—A Review." *Separation and Purification Technology*, Vol. 26, PP. 195–205.

8- Andrews, R. (2001). "Separation of CO2 from flue gases by carbon-multiwall carbon nanotube membrane." *Final Technical Report for U.S. Department of Energy*.

9- Auroux, A. (1990). "Gervasini, A., Microcalorimetric study of the acidity and basicity of metal oxides surface." *J. Phys. Chem.*, Vol. 94, PP. 6371–6379.

10- Bansal, R. C. and Goyal, M. (2005). *Activated carbon adsorption*. Taylor & Francis group.

11- Seader, J. D. and Henley, E.J. (2002). *Separation process principles, 2nd Ed.* Chapter 15, John Wiley & Sons, Inc..

12- New York, USA.

13- Sankararao, B., Santosh, K. and Gupta. (2007). "Modeling and simulation of fixed bed adsorbers (FBAs) for multi-component gaseous separations." *Computers and Chemical Engineering* Volume 31, PP. 1282-1295

14- Delgado, J. A., Uguina, M. A., Sotelo, J. L. and Ru´ız, B. (2006). "Modeling of the fixed-bed adsorption of methane/nitrogen mixtures on silicalite pellets." *Separation and Purification Technology*, Vol. 50, PP. 192–203.

15- Delavari Amrei, H. (2009). *Experimental investigation and modeling of carbon dioxide adsorption from flue gases*, M.S. Thesis, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran.

16- Chen, J.H., Wong, D.S.H., Tan, C.S., Subramanian, R., Lira, C.T. and Orth, M. (1997). "Adsorption and desorption of carbon dioxide onto and from activated carbon at high pressures." *Eng. Chem. Res*., Vol. 36, PP. 2808-2815.

17- Zhou, L.,Wu, J., Li, M., Wu, Q. and Zhou Y. (2005). "Prediction of multicomponent adsorption equilibrium of gas mixtures including supercritical components." *Chemical Engineering Science*, Vol. 60, PP. 2833 – 2844.

18- McCabe, W.U., Smith, J.C., Harriot P. (2001). *Unit operation of chemical engineering., 6th Ed.* Chapter 25, Mc Graw Hill Book Co., New York, USA.